



TITLE:

光物性を制御する物質設計(光物性
・結晶,第41回物性若手夏の学校
(1996年度))

AUTHOR(S):

石原, 照也

CITATION:

石原, 照也. 光物性を制御する物質設計(光物性・結晶,第41回物性若手夏の学校(1996年度)). 物性研究 1996, 67(2): 131-140

ISSUE DATE:

1996-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95948>

RIGHT:

光物性を制御する物質設計

石原照也*

平成8年 5月 7日

1 はじめに

「光物性を制御する物質設計」とは1994年春の福岡工大の物理学会の際に行われた光物性分科会のシンポジウムのタイトルである。伝統的な光物性の研究スタイルは、どちらかという物質が先にあり、それを調べるために光をあてるという形態であるように見受けられるが、最近、意図的・戦略的に物質を設計して物理を開拓するスタイルが増えてきているように思える。本講義ではこうした流れのなかで、微視的な（従って量子力学的な）制御を行って光物性を制御した研究の一部を紹介して、講義後の自由な議論へのイントロダクションとしたい。

2 量子閉じ込め効果

巨視的な大きさの半導体結晶では電子や正孔はある範囲で連続的なエネルギーをとるバンドを形成しており、波数を指定すると状態が定まる。真性 (intrinsic) 半導体の基底状態は価電子帯が充満しており、バンドギャップエネルギーだけ離れた伝導帯がまったく空の状態である。

このバンドの広がりや結晶の構成要素である単位胞の間のトランスファーに由来するものであり、バルク結晶では波数は準連続の値をとる。ところが結晶の大きさが微視的になってくると、波数は離散的になり、最低励起状態もバルクの値からシフトしてくる。電子と正孔のクーロン力が閉じ込めポテンシャルに比べて弱い場合には電子と正孔が個別に閉じ込められると考え、電子正孔対の生成エネルギーのシフトは

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\pi}{L} \right)^2 \quad (1)$$

で与えられる。ただし、 $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ は換算質量である。この数値を見積もる場合には $\hbar c = 1970 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ 、自由空間の電子質量のエネルギー $m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$ を用いると便利である¹。L. Esaki と R. Tsu は1969年に半導体の多層薄膜を用いて新しい半導体物質を設計することを提案した。バンドギャップの小さな薄い半導体をバンドギャップの大きな半導体で挟むとポテンシャルの井戸が生じ、2次元的な電子状態が実現できる可能性がある。これを量子井戸という[1]。Esaki-Tsuの提案は主として電気伝導現象を念頭においたものであったが、量子井戸の誕生は半導体電子状態を微視的なレベルで人工的に設計する手段を光物性にもたらしたという意味で大きなインパクトをもった²。

*広島大学工学部第2類（電気系）電子物性大講座

¹例えば $\mu = 0.1 m_0$ 、 $L = 100 \text{ \AA}$ の場合には 37 meV となる。

²光物性での伝統的な物性制御方法は混晶であり、量子井戸の設計の中にも取り入れられることになる。

2.1 GaAs 系量子井戸

量子井戸は色々な半導体の組み合わせで実現されているが、代表的なものは井戸層に GaAs、バリア層に $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ を用いたもので、この組み合わせでは格子定数が非常に近いために良質の人工結晶が成長できる。このような結晶は分子線エピタキシ法 (Molecular Beam Epitaxy; MBE) または有機金属化学気相成長法 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition; MOCVD) で成長させるのが一般的である。MBE 法では 10^{-10} Torr 程度の超高真空のチェンバーの中で固体を源として加熱し、発生した分子線を基板に照射することによって行われる。真空プロセスであるため、反射型高エネルギー電子線回折 (RFEED) を用いた表面状態のその場観察が出来、制御がしやすい利点がある。一方 MOCVD 法では有機金属ガスを原料とし、基板上で化学反応を行うことにより成長を行う。真空度はあまり高くなく、大量生産に向いているが、猛毒のガスを原料として用いるので装置の維持管理が面倒であるという欠点がある。

井戸の厚さが薄くなると閉じ込め量子数の異なった励起子の遷移が分離して観測され、薄くなるほど高エネルギー側へシフトする。GaAs / $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ ではバンドギャップの差が 390 meV ほどあるが、うち伝導帯でのエネルギー差が 240 meV、価電子帯でのエネルギー差が 150 meV である。井戸を極端に薄くしても閉じ込めが起こらなくなってしまうので、エネルギーシフトには限りがある。また界面では単原子層の厚さの揺らぎは unavoidable ので遷移準位に不均一幅が生じたり、さらに薄い井戸では厚さの違う島状領域における遷移がエネルギー的に分離して観測されることがある。

次元を更に下げて 1 次元 (量子細線) や 0 次元 (量子点) が実現されると、状態密度の変化 (1 次元でバンド端発散、0 次元で δ 関数) をはじめとする種々の低次元効果が期待できる。電子線リソグラフィーを用いれば 1000 Å くらいの構造を作ることには可能であるが、励起子半径に比べてはるかに大きいのでこの方法での電子状態の閉じ込めは望めない。量子細線をはじめに実現したのは、極わずかに傾斜した基板の上に成長させる方法で、これにより単原子ステップの部分に細線を形成することができる。また最近では劈開再成長法によりよりコントロールされた量子細線が作製されるようになった。これは最初の成長で量子井戸を作り、それを劈開した後、試料を 90 度回転させて端面に 2 度目の成長を行うことにより、1 次元的にポテンシャルの低い部分を形成して励起子を閉じ込めるものである。これを形状から T 型量子細線と呼ぶ。閉じ込めのサイズは 5 nm 程度である。励起子束縛エネルギーはバルクの値の 7 倍以上に増大していることが見いだされている [2]。

2.2 鉛ハロゲンアンモニウムペロブスカイト

低次元構造は人工的にのみ実現されるものではない。ある種の物質では自然に成長した単結晶がすでに極限的な低次元構造を有している場合がある。石原らは層状ペロブスカイト型構造をもつ $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ (以下 $\text{C}_n\text{-PbI}_4$ と略) が多重量子井戸とみなせる構造を持っていることに注目して光物性研究を行った。この物質では井戸にあたるのは $[\text{PbI}_6]^{2-}$ 八面体が上下の 2 つの頂点をのぞく 4 つの頂点を隣の八面体と共有することにより構成された厚さ 6.36 Å の 2 次元平面構造である。この層をサンドイッチするようにバリア層にあたるアルキルアンモニウムが挟み込み、電気的に中性な単位層ができる。単位層の厚さはアルキルの炭素数によるが $n=10$ の場合で 21 Å である。この単位層がファンデルワールス力によって積層することにより、多重量子井戸とみなせる単結晶を構成している。ここで GaAs 量子井戸と比較して特徴的なのは、井戸の厚さを決めているのがイオン結合であるため単原子レベルで完全に井戸の厚さが決まっていることである。もちろん格子欠陥はありうるが、人工量子井戸の単原子揺らぎに比べて頻度はずっと少ないと考えられる。一方、ペロブスカイト構造は格子が比較的不安定であり、多くの化合物で構造相転移をもつ³。しかし、バリア層の分子団が大きく自由な運動が阻害されている場合には格子は安定し、構造相転移を生じないことが知られている。

³ 構造相転移によって励起子生成エネルギーのシフトし、結晶の色が黄色からオレンジに変色するのが観測されている。

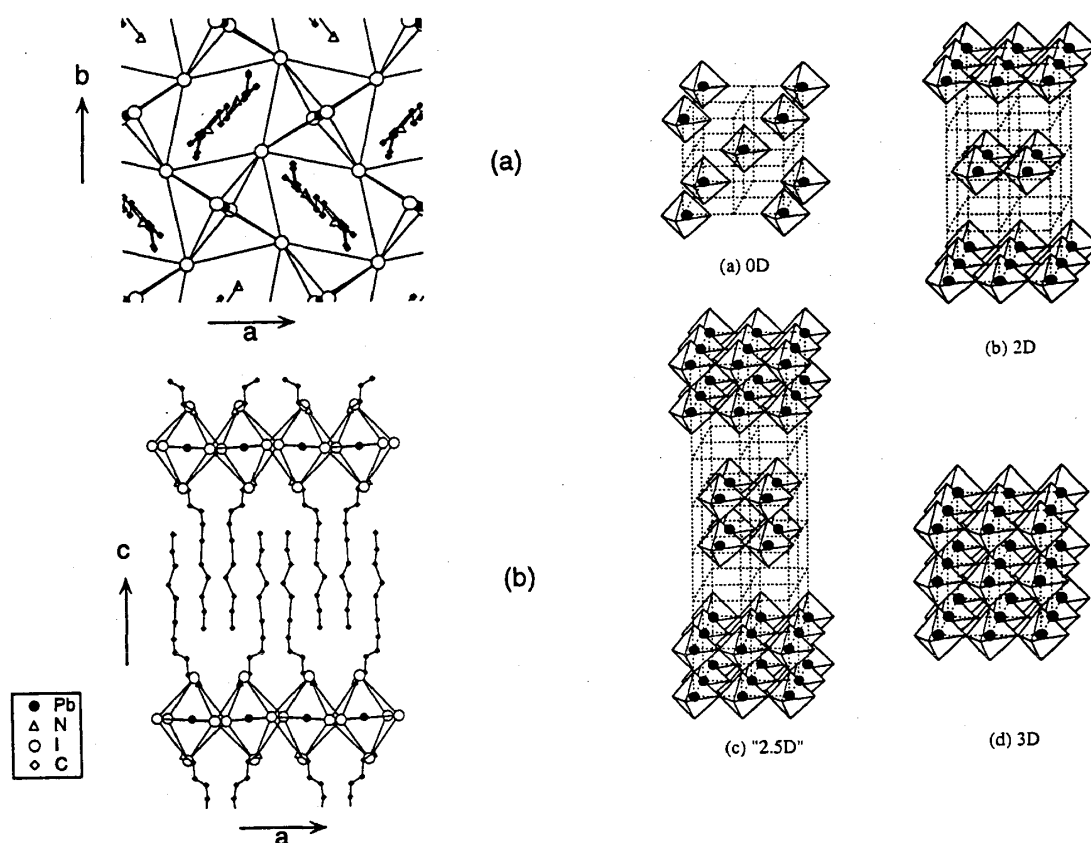


図 1: (A) C_{10} - PbI_4 の結晶構造と (B) $[PbI_6]^{4-}$ 八面体を単位とした n 次元構造

結晶を作製するには化合物を合成した後、適当な有機溶媒に溶かし、ゆっくりと溶媒を蒸発させる。2週間程度で数 mm 角の薄板状の単結晶が得られる。

これらの結晶は量子井戸と異なり周期的な構造を持っているために、X線構造解析により、どこにどの原子があるのかを正確に知ることができる。図 1 はそのようにして決定した結晶構造である。この場合は隣り合う層のアルキル鎖は一部重なりあっているが、 $(C_6H_5C_2H_4NH_3)_2PbI_4$ の場合には重なりは全くない。1991 年、デュボンのグループはこの物質がもっと一般的な化合物群 $(C_nH_{2n+1}NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}Pb_mI_{3m+1}$ の一部として考えられることを指摘した。図 1-(b) に $m=1$ で 2 次元的な構造を持つ C_n - PbI_4 の模式図を示す。図 1-(c) は $m=2$ の C_n - Pb_2I_7 であり、量子井戸の厚さは 2 倍であり、2 次元と 3 次元の中間的な性格をもっていると考えられる。小さなメチルアンモニウムイオンはカウンターカチオンとして 2 つの井戸層をくっつける糊の役割を果たしている。 m が無限に大きい C_1 - PbI_3 ではバリアがなく、この一連の物質の 3 次元版であるとみなすことができる (d)。結晶水を含んでいる C_1 - $PbI_6 \cdot H_2O$ では八面体は頂点を共有せず孤立しており、0 次元物質（量子点配列）と考えることができる (a)。

図 2 はこれらの物質の液体ヘリウム温度における吸収スペクトルである。3 次元的な C_1 - PbI_3 では 1.633 eV に微細な吸収ピークが見られるが、これが最低励起子によるものである。可視光領域全体にわたって吸収があるため結晶は黒く見える。2 次元的な PhE - PbI_4 はオレンジ色で 2.35 eV に非常に顕著な励起子ピークがみられる。井戸の厚さが 2 倍の PhE - Pb_2I_7 では、励起子の閉じ込めが PhE - PbI_4 に比べて弱いことを反映して、励起子吸収は 2.15 eV とやや低エネルギー側に見られ、結晶は赤色である。八面体が孤立している C_1 - $PbI_6 \cdot H_2O$ では励起子吸収は 3.42 eV にあり、無職透明の結晶である。これら一連の結晶の励起子生成

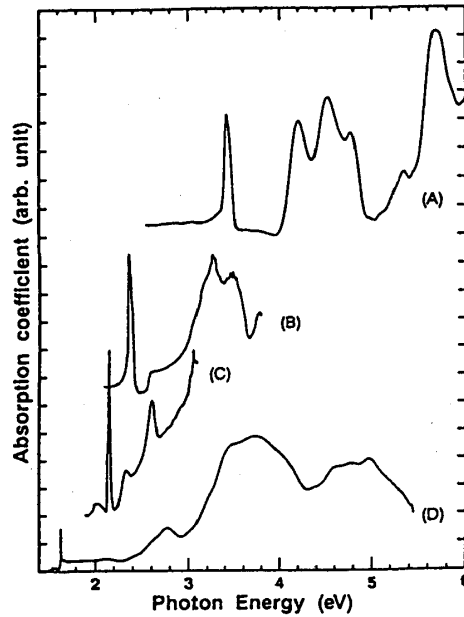


図 2: 液体ヘリウム温度における吸収スペクトル (A) $C_1\text{-PbI}_6\cdot\text{H}_2\text{O}(0\text{D})$, (B) $\text{PhE-PbI}_4(2\text{D})$, (C) $\text{PhE-Pb}_2\text{I}_7('2.5\text{D})$, (D) $C_1\text{-PbI}_3(3\text{D})$

エネルギーを比較することにより八面体間のトランスファーエネルギーは約 $1\text{eV}/\text{次元}$ と見積もられた。

鉛ヨウ素系ペロブスカイト化合物における 1 次元構造はバリアとして環状のピペリジンを用いることで実現される。この場合八面体は三角形の面を共有することにより 1 次元鎖をつくっている。この系は電子格子相互作用がつよく励起子は自己束縛していることが分かっている [3]。

3 誘電閉じ込め効果

この節では励起状態のまわりの誘電率を変えることで電子状態にどのような影響が現れるかについて考える。その準備としてはじめに励起子の束縛エネルギーの表式を導出し、次に低次元化の効果について考察する。励起子束縛エネルギーを制御する新しい方法としてイメージチャージ効果について解説し、最後に励起子生成エネルギーについて考察する。

3.1 励起子の束縛エネルギー

第 2 節では励起子の生成エネルギーを低次元化によって制御する方法をみた。ここでは励起子の熱的安定性や光との相互作用の大きさの指標である励起子振動子強度に密接に関係する励起子束縛エネルギーを制御する方法を調べてみる。

そのためにまず 3 次元励起子の $1s$ 状態の束縛エネルギーを変分法により計算してみよう。励起子の相対運動のハミルトニアンは極座標 (r, θ, φ) を用いて

$$H = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Lambda \right) - \frac{e^2}{\epsilon r} \quad (2)$$

$$\Lambda = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3)$$

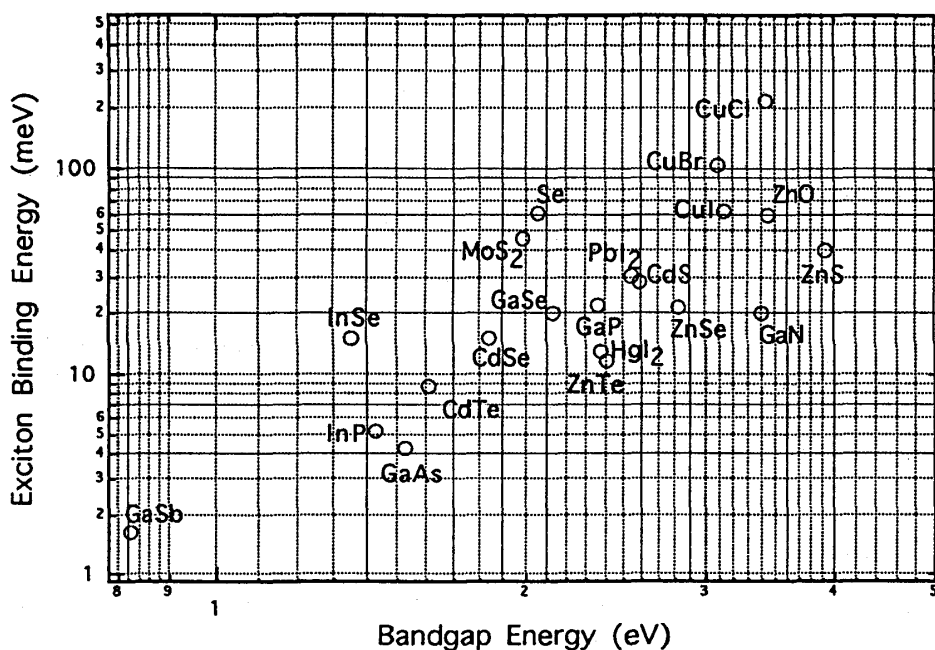


図 3: バンドギャップエネルギーと励起子束縛エネルギー

とかける。1s 励起子の波動関数を $\Psi = A \exp^{-\alpha r}$ と仮定すると相対運動のエネルギーは

$$E^{3D}(\alpha) = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} - \frac{e^2}{\epsilon} \alpha \quad (4)$$

と表される。 α を変分パラメタと考えると、相対運動のエネルギーは $\alpha = \frac{e^2 \mu}{\epsilon \hbar^2}$ で 極小値をもつ。 $\alpha = 0$ の状態は乖離した電子正孔対を表すから、3次元励起子の結合エネルギーは

$$E^{3D} = \frac{e^4 \mu}{2\epsilon^2 \hbar^2} \equiv R \cong \frac{\mu/m_0}{\epsilon^2} R_H. \quad (5)$$

ここで $R_H = 13.6 \text{ eV}$ は水素原子のリュドベルグ定数である。水素原子と励起子は相似的な系であるが、水素原子の場合には陽子が電子に比べて非常に重いのにに対し、励起子の場合には電子と正孔の有効質量が同程度であるため換算質量 $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ と自由電子質量 m_0 の比が分子に入ると、クーロン相互作用が誘電率によって遮蔽されているため誘電率 ϵ の自乗が分母に入る点が異なっている⁴。 α の逆数は励起子の波動関数の広がりを表し、Bohr 半径と呼ばれる量である。励起子束縛エネルギーは誘電率の自乗に反比例するため、誘電率を制御するのが励起子束縛エネルギーを制御するもっとも有効な方法である。半導体の誘電率は振動数にも依存するが、光の振動数領域では $\epsilon' \sim 1 + (\omega_p/\omega_g)^2$ となりバンドギャップが大きいほど誘電率は小さくなる。格子振動数よりも低い振動数領域では光学フォノンによる寄与が加わって光領域の誘電率より大きくなっている。励起子の束縛エネルギーを計算するときにはどの振動数領域の誘電率を用いるべきであるかについては Haken らの議論がある [4]。図 3 に直接遷移型の半導体のバンドギャップと励起子束縛エネルギーの関係を示す。一般的にギャップが大きいほど束縛エネルギーも大きい傾向があることがみてとれる。

励起子が 2 次元的に閉じ込められている場合には円筒座標 (ρ, φ, z) を用いて

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) - \frac{e^2}{\epsilon \rho} \quad (6)$$

⁴ 半導体の場合の典型的な数値は $\mu = 0.1 m_0$ 、 $\epsilon = 10$ の程度であるから、励起子の束縛エネルギーは水素原子のリュドベルグに比べて 1000 分の 1 程度となり、室温 26 meV よりも小さいのが普通である。

この時

$$E^{2D}(\alpha) = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2\mu} - 2 \frac{e^2}{\epsilon} \alpha \quad (7)$$

これは $\alpha = 2 \frac{e^2 \mu}{\epsilon \hbar^2}$ で極小値をもつ。故に 2 次元励起子の束縛エネルギーは

$$E^{2D} = 2 \frac{e^4 \mu}{\epsilon^2 \hbar^2} \equiv 4R \quad (8)$$

従って 3 次元構造の中の励起子を 2 次元に閉じ込めることによって励起子束縛エネルギーは 4 倍になることがわかる。これが制御できる限界かというとはそうではない。以下に見られるようにバリア層の誘電率を小さくすることによってもっと大きく制御することができるのである。

3.2 イメージチャージ効果

バリア層の誘電率が井戸層に比べて小さければ、励起子内の電子と正孔のクーロン相互作用の遮蔽は小さくなり、励起子束縛エネルギーが大きくなることが期待される。このことは 1979 年に L.V.Keldysh によって理論的に指摘された [5]。彼の論文では解析的な式が与えられ、いくつかの極限における影響が近似式によって評価されていたが、後に花村らはイメージチャージポテンシャルを励起子の変分関数で評価するという見やすい手法で、量子井戸に対するこの効果を具体的に見積もった [6]。誘電率の異なる 2 つの物質が平面で接している場合、物質 1 にある電荷 q の境界面に対して対称点にできるイメージチャージの電荷 q' は

$$q' = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} q \quad (9)$$

で表される。励起子を 2 つの平面境界で挟み込んだ場合、イメージチャージに対するイメージチャージも考慮することにより図 4-(A) のように無限個のイメージチャージが生ずる。これらの和を取ることで、このような系における電荷のもつエネルギーは正確に計算することができる。ポテンシャル障壁は無限に高いと仮定すると、励起子を表す 1-パラメタ変分関数は

$$\Psi(x, y, z_e, z_h) = \frac{1}{La} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos\left(\frac{\pi z_e}{2L}\right) \cos\left(\frac{\pi z_h}{2L}\right) \exp\left(-\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{a}\right) \quad (10)$$

とおける。励起子束縛エネルギーは

$$E_s = E(\infty) - E(a) = -\langle \Psi | -\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right) \nabla^2 + V_{eh} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right) \nabla^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{eh} | \Psi \rangle \equiv K + U \quad (11)$$

$$V_{eh} = -\frac{e^2}{\epsilon_w} \sum_n \frac{\left(\frac{\epsilon_w - \epsilon_b}{\epsilon_w + \epsilon_b}\right)^{|n|}}{\sqrt{\rho^2 + \{z_e - (-1)^{|n|} z_h - 2nL\}^2}} \quad (12)$$

このような式を実際に計算するときには、まず、変数の無次元化を行なって、計算の省力化をはかる。

$$U = -\frac{4e^2 L}{\epsilon_w a^2} \int_0^\infty d\rho \int_{-1}^1 dz_e \int_{-1}^1 dz_h \rho \cos^2\left(\frac{\pi z_e}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\pi z_h}{2}\right) \exp\left(-2\rho \frac{L}{a}\right) \sum_n \frac{\left(\frac{\epsilon_w - \epsilon_b}{\epsilon_w + \epsilon_b}\right)^{|n|}}{\sqrt{\rho^2 + \{z_e - (-1)^{|n|} z_h - 2nL\}^2}} \quad (13)$$

また、上の式で変分パラメタを含む部分 $f(\rho, a)$ と含まない部分 $g(\rho)$ とに分けておくと、実際に数値積分を行う回数を少なくすることができる。

$$f(\rho, a) = \frac{4e^2 L}{\epsilon_w a^2} \int_0^\infty d\rho \{\rho \exp(-2\rho \frac{L}{a})\} \quad (14)$$

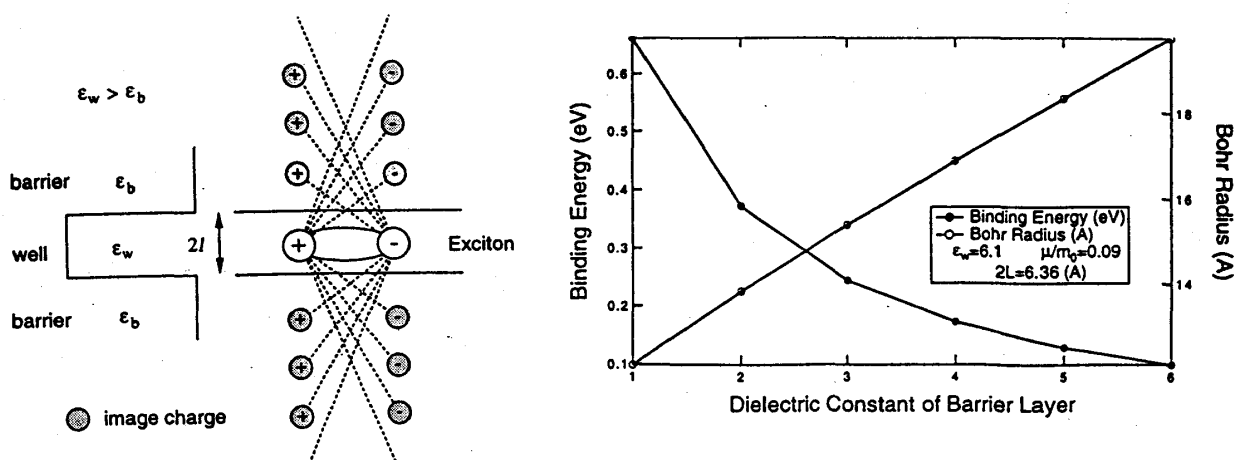


図 4: (A) 誘電率の小さなバリアで挟まれた場合の励起子に対するイメージチャージ、(B) 障壁層の誘電率に対する励起子束縛エネルギーとボーア半径 (PhE-PbI₄)

$$g(\rho) = \int_{-1}^1 dz_e \int_{-1}^1 dz_h \left[\cos^2\left(\frac{\pi z_e}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\pi z_h}{2}\right) \sum_n \frac{\left(\frac{\epsilon_w - \epsilon_b}{\epsilon_w + \epsilon_b}\right)^{|n|}}{\sqrt{\rho^2 + \{z_e - (-1)^{|n|} z_h - 2nL\}^2}} \right] \quad (15)$$

図 4-(B) にバリア層の誘電率に対して励起子束縛エネルギーをプロットしたものを示す。その他の物質定数としては PhE-PbI₄ を仮定した。井戸層と同じ誘電率の場合に束縛エネルギーが 0.1 eV であるのに対して誘電率を小さくしていくと束縛エネルギーは大きく増大して、真空の場合には 0.65 eV となり 65 倍にも達する。一方、励起子ボーア半径もこれに対応して変化はするが 20 Å から 12 Å とほとんどかわらないことは興味深い。通常の r^{-1} 型のクーロン相互作用では励起子束縛エネルギーとボーア半径が反比例の関係にあるのは非常に異なっている。このように、励起子の近傍の誘電率を制御することにより、励起子の束縛エネルギーを大きく制御できることがわかった。

3.3 実験的検証

上の議論は直感的にもわかりやすいものであるが、1979 年の理論的指摘からしばらく実験的な検証はなされなかった。量子井戸として研究が進んでいるのは GaAs/AlGaAs 系であるが、井戸層とバリア層の誘電率はほとんどかわらないため、この効果は他の効果のなかに埋もれてしまうためである。理論の論文には NaCl の基板の上に GaAs を載せた系を考え議論をすすめたものもあったが、このような系を実現させるのは非常に困難であるからである。ところが 2 節で紹介した鉛ハライド系層状ペロブスカイト化合物はまさにこのイメージチャージ効果が現れるような構造をとっていると考えられる。井戸層の鉛とヨウ素はどちらも非常に重い元素であるのに対し、バリア層の炭素や水素は軽い原子で、誘電率の大きなコントラストが期待され、イメージチャージ効果による大きな励起子束縛エネルギーが予想される。実際、C₁₀-PbI₄ の吸収スペクトルを測定すると最低励起子の吸収ピークの高エネルギー側にステップ状の吸収がみられ、これを 2 次元状態密度を反映したバンド端吸収であると考え、励起子束縛エネルギーは 320 meV に達する。図 3 のデータと比較するといかに大きな束縛エネルギーであるかがわかる。Hong ら

はこの大きな束縛エネルギーが本当にイメージチャージ効果によるものであることを検証するため、誘電率の環境を意図的に変えて、束縛エネルギーの変化を調べた [7]。測定に用いた結晶は $\text{C}_{10}\text{-PbI}_4$ とそのバリア層を直鎖状のデシルアンモニウムから、芳香族環を含むフェネチルアンモニウムに変えた PhE-PbI_4 、さらに井戸層の厚さを 2 倍にしてイメージチャージ効果が小さくなるように設計した $\text{PhE-Pb}_2\text{I}_7$ である。芳香族環を含む π 電子のために誘電率が大きくなることが期待されるからである。実際、井戸層の誘電率は 6.1、バリア層の誘電率はそれぞれ、2.44、3.22、3.22 と見積もられる。実際に吸収スペクトルを測定し、励起子吸収ピークとバンド端のステップ吸収とのエネルギー差として励起子束縛エネルギーを見積もるとそれぞれ、320, 220, 170 meV となる。この結果はイメージチャージ効果を仮定した計算と非常によく一致しており、この効果のはじめでの実験的な検証であると考えられる。

3.4 励起子生成エネルギーに対するイメージチャージの効果

これまで励起子の束縛エネルギーに対するイメージチャージの効果を考察してきたが、この効果は励起子とバンドギャップのどちらに主に働いたのだろうか？ 思考実験をしてみよう。非常に薄い誘電率 ϵ_w の量子井戸が誘電率 ϵ_b の十分に厚いバリア層に挟まれていると考えよう。もしも $\epsilon_b = \epsilon_w$ ならば、イメージチャージの効果はなく、バンドギャップは 3 次元の結晶に比べて 2T だけ高エネルギー側にシフトしており、そこから 2 次元の束縛エネルギー 4R だけ低エネルギー側に励起子吸収がみられることになる。つぎに、バリア層の誘電率を小さくしていくことを想像してみよう。バンドギャップと励起子とどちらが大きくシフトするだろうか？ 電子正孔対ではその間に働くクーロン相互作用がまともに誘電率変化の影響を受けるのに対し、励起子はほぼ中性だから変化があるとしても小さいと考えられる。したがってこの場合、束縛エネルギーがもとの 2 次元励起子に比べて大きくなる原因はバンドギャップのシフトに由来する。つまりイメージチャージ効果は励起子に対する効果ではなくバンドギャップに対する効果なのである。これと同様な現象は高密度光励起状態におけるバンドギャップの低エネルギーシフト（バンドギャップリノーマリゼーション）においても起こっている。この場合もエネルギーが変化するのはバンドギャップであって、励起子生成エネルギーはほとんど変化しない。

4 量子閉じ込め Stark 効果

4.1 量子閉じ込め Stark 効果

そもそもシュタルク効果とは電場によって生じたポテンシャルによって波動関数をゆがめて遷移のエネルギーと振動子強度を変化させる現象である。水素原子の 1 s 軌道に対するシュタルク効果は電場の 2 次に比例し、比例係数にはボーア半径の 2 乗が含まれる。水素のボーア半径は 0.53 Å と小さいためこの効果は大きな電場をかけなければおおきなシフトは生み出さない。励起子は水素原子と相似の波動関数を持つが換算質量が軽く、誘電率によってクーロン相互作用がスクリーニングされているためにボーア半径が 10 倍から 1000 倍も大きくそのシフト量は大きい。ところが、電子と正孔の束縛が弱いところにある程度以上電場を加えると乖離してしまうため、利用できるシフト量は小さい。ところが、量子井戸に閉じ込められた励起子に井戸と垂直に電場をかけると、電子と正孔は反対側の壁に押しつけられるがそのポテンシャルのおかげで $\sim 10^5$ V/m 程度まで電場をかけても乖離を免れ、かつ、電場に井戸幅をかけたポテンシャルだけ遷移エネルギーがシフトする。2 次摂動の範囲ではシフト量は $\frac{\pi^2 - 15}{24\pi^4} \frac{(m_e + m_h) e^2 F^2 L_z^4}{\hbar^2}$ となり電場 F の 2 乗と井戸幅 L_z の 4 乗に比例し、励起子の制御に利用できる。これを応用すると一旦作製した量子井戸に電場を印可することによりあらたなパラメタを握ることになる。Q C S E を応用することにより光吸収型変調器や双安定デバイス、また仮想遷移を利用した高速光非線形素子が提案されている [8]。

4.2 QCSE を利用したサブポアソン光発生

QCSE を利用した物性制御の一例としてサブポアソン光発生について紹介する [8]。光子の統計的な性質を調べるために、ある観測時間 τ の間に光子を計数する試行を繰り返し、平均観測数 $\langle n \rangle$ とその分散 $\langle (\Delta n)^2 \rangle$ を τ の関数として測定したとしよう。通常のレーザはコヒーレントな光を発生し、Fano 因子 $\langle (\Delta n)^2 \rangle / \langle n \rangle$ は τ に依存せずに 1 になる。この場合、フォトンを観測する確率は、直前にフォトンを観測したかどうかに関係なく、フォトン発生はまったくランダムに生じていることになる。このような分布をポアソン分布と呼ぶ。ポアソン分布では標準偏差 $\sqrt{\langle (\Delta n)^2 \rangle} = \sqrt{\langle n \rangle}$ となるから、平均光子数 $\langle n \rangle$ が大きな時にはこれに対して無視できるが、微弱な光を用いて通信をすることを考える場合などにはこの揺らぎが大きな問題になってくる。そこでポアソン分布よりも規則的な分布をもった光をサブポアソン光とよび、その実現に興味をもたれている。フォトン発生の時間間隔が一定になるようにするためには、発光が生じたら次の発光が抑制されるようにしむけてやらなければならない。発光ダイオードを定電流駆動する場合に、サブポアソン光が発生することは山本らによって示されたが、定電圧で駆動する場合の「物質」設計は山西らによって提出された。

pin ヘテロ接合発光ダイオードはバイアスがかかっていない場合には量子井戸 (QW) 層には pn 層の空間電荷による強いビルトイン電場がかかっている。外部に定電圧源をつないで順方向のバイアスをかけていくと QW 内部の電場は弱まり、電子と正孔が QW 内に注入され、発光再結合する。一組の電子正孔が消滅するとスクリーニングが減って QW 内部の電場は増加するため電子と正孔は QW の両端に引きつけられ空間的な重なりが減少し、発光確率が減少する。QW の電場が増加した時、p 層、n 層の空乏層に蓄えられる電荷は増加するため、素子が電氣的に切り離されている場合に比べるとその電場の増加は小さいが、増加することには変わりがない。また素子のサイズが小さいと電子 (あるいは正孔) が 2 個続けて注入されるような事象は禁止されるので (クーロンブロッケード) 発光過程はより規則化される。これらの効果を考慮し素子構造を適切に設計すると、GaAs 系材料を用いた場合、1GHz でサンプルした平均光子数 100 の光に対し、Fano 因子が 0.4 の光子数揺らぎの少ない光が得られることがシュミレーション計算により示されている。

5 微小共振器による自発放出制御

古典的な電磁気学によると、電磁波の存在下では物質系とのエネルギーのやりとりが生じる。エネルギーを与えるか、失うかは両者の振動の相対的な位相によって決まっている。しかし、このようなメカニズムのみでは黒体輻射のスペクトルは理解できず、Planck により仮定されたように、光のエネルギーが光子という離散的な単位でやりとりされると考えることによって初めて説明される。後に Einstein は光子が予め存在していなくても発光が生じると仮定することによって、Planck の分布が導出できることをしめした。これが自発放出である。俗に、自発放出は真空場の揺らぎによって誘導された放出であると称することがあるが、その言い方は不正確である [9]。光の波長程度の微小共振器を用いると、発光性薄膜を電場モードの腹におくか、節におくかによって自発放出を制御することができる。微小共振器は誘電体多層膜鏡で発光体を挟み込んだり、MBE 法によって分布ブラッグ反射器を量子井戸の上下に成長させるなどの方法により実現が可能になっている。この微小共振器と前述の QCSE を組み合わせると、共振器に対する離調を外部から制御することができるので、発光パターンを変化させることによる発光寿命に制限されない高速スイッチのデバイス応用や、共振器ボラリトンの分散測定などの基礎的な現象解明に利用することができる。

6 自然量子井戸、細線、点の光物性

講演会では有機無機ペロブスカイト型化合物の多様性と物質設計について話す予定である。

参考文献

- [1] 「半導体超格子の物理と応用」日本物理学会編、培風館 (1984)
「超格子ヘテロ構造デバイス」 榊裕之編著、工業調査会 (1988)
- [2] T. Someya, H. Akiyama, and H. Sakaki, PRL 74(1995)3664.
APL 66(1996)3672.
- [3] A.Nagami, K.Okamura, and T.Ishihara, Physica B(1996).
- [4] R.S.Knox, "Theory of Excitons", in "Solid State Physics", ed. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, 1963.
- [5] L.V.Keldysh, JETP Lett.29(1979)658. Superlat. and Microstr. 4(1988)637.
- [6] E.Hanamura, N.Nagaosa, M.Kumagai, and T.Takagahara, Mater. Sci. Eng. B1(1988)255.
M.Kumagai and T.Takagahara, PRB40(1989)12359.
- [7] X.Hong, T.Ishihara and A.V.Nurmikko, Phys.Rev. B45(1992)6961.
T. Ishihara, "Optical Properties of Low-Dimensional Materials", ed. T.Ogawa and Y.Kanemitsu, World Scientific 1995.
- [8] 山西正道：応用物理 63(1994)885. M.Yamanishi, JJAP 31(1992)2764.
- [9] P. W. Milloni, "The Quantum Vacuum: An Introduction to Quantum Electrodynamics", Academic Press, 1994.